



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 233/00	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/03834 (43) Date de publication internationale: 28 janvier 1999 (28.01.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01536</p> <p>(22) Date de dépôt international: 13 juillet 1998 (13.07.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/09029 16 juillet 1997 (16.07.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>
<p>(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS</p> <p>(54) Titre: NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCÉDES DE TEINTURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns novel di-benzene oxidation bases comprising at least a cationic group Z, Z being selected among quaternized aliphatic chains, aliphatic chains containing at least one quaternized saturated cycle, and aliphatic chains containing at least one quaternized unsaturated cycle, their use for oxidation dyeing of keratin fibres, dyeing compositions containing them and dyeing methods using them.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES,
COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation
10 des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
15 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner
20 naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
25 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
30 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts
10 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans le brevet US 5,139,532, d'utiliser certains
15 dérivés cationiques de paraphénylènediamines, à savoir plus précisément des paraphénylènediamines dont un des groupements amino est monosubstitué par une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances intenses et plus rouges que celles obtenues habituellement en mettant en œuvre des paraphénylènediamines classiques,
20 c'est à dire ne portant pas de groupement cationique. Toutefois, l'utilisation des paraphénylènediamines décrites dans ce brevet antérieur ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la lumière,
25 de la transpiration, des shampooings, etc...).

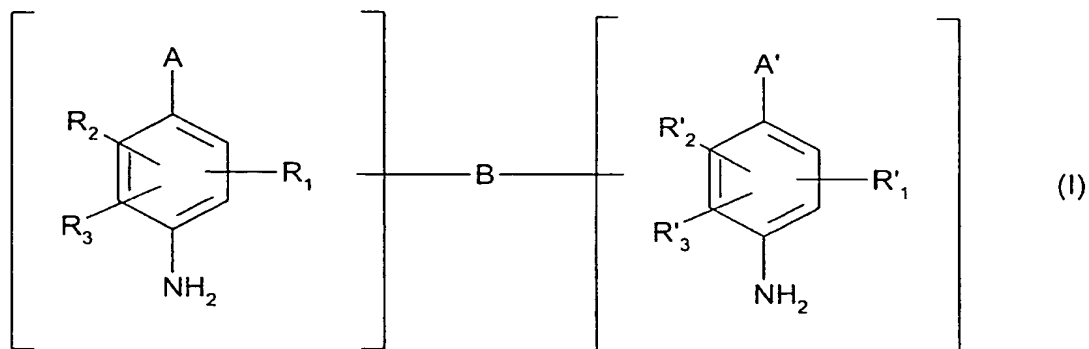
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certaines nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un
30 groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé

quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

10

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente un groupement Z ou une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

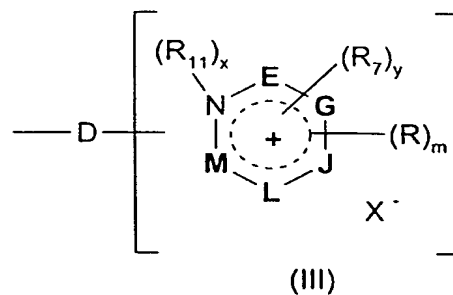
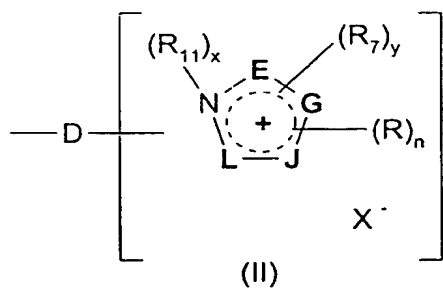
20

- R_1 , R_2 , R_3 , R'_1 , R'_2 et R'_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ; un radical alcoxy(C_1 - C_6)alkyle en C_1 - C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1 - C_6 ; un radical cyano ; un groupement OR_6 ou SR_6 ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, alkyl(C_1 - C_6)carboxy, trifluoroalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, alkyl(C_1 - C_6) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle, alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z ;

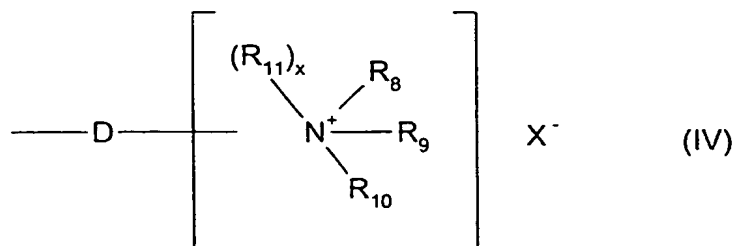
- R_6 désigne un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, ou par un groupement Z ;
- A représente un groupement $-NR_4R_5$ ou un radical hydroxyle ;
- A' représente un groupement $-NR'_4R'_5$ ou un radical hydroxyle ;
- R_4 , R_5 , R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical

alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



20



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR'' ou NR''R''' dans lesquels R'' et R''', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;
- R₇ représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle,

un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;

- R_8 , R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; deux des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ;

l'un des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R_{11} représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un

radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10} ,
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- X⁻ représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu :

- que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ;
 - que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$;
 - que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un bras de liaison B ayant pour signification une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$.
- Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en

ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

5 Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

10

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

15 Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, diéthanol ;
- 20 - le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, monohydrate ;
- le dibromure de N₁,N₃-bis-[3-N(4'-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-
- 25 diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1{3{3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl}-3H-imidazol-1-ium}-butane, dihydrate ;
- le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- 30 - le dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;

- le dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate ;
 - le dibromure de 1,3-bis-1-[2-(4-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
 - 5 - le dichlorure de 1,3-bis-1-[4-(4-amino-aniline)-pentyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
 - le monochlorure de [4-(4-amino-phénylamino)-pentyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diéthyl-ammonium ;
 - le monochlorure de [2-(4-amino-phénylamino)-propyl]-(5-amino-2-hydroxy-10 benzyl)-diméthyl-ammonium ;
 - le dichlorure de 1,3-bis-1-[3-(3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl)-3H-imidazol-1-ium]-propane, dihydrate ;
 - le dichlorure de 1,3-bis-1-[3-(3'-(4"-amino-aniline)-N-propyl)]-3H-imidazol-1-ium]-propane ;
 - 15 - le dichlorure de 1,3-bis-1-[4-(4'-(3-(4"-amino-phénylamino)-propyl)]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium]-propane,
 - le dichlorure de 1,3-bis-1-[4-(4'-(3-(4"-amino-2"-méthyl-aniline)-propyl)]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium]-propane ;
 - le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-3-[3-(2,5-diamino-20 phénoxy)-propyl]-1-méthyl-3-imidazol-1-ium ;
 - le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3-imidazol-1-ium ;
 - et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :
- le dichlorure de 1,3-bis-1-[3-(3'-(4"-amino-aniline)-N-propyl)]-3H-imidazol-1-ium]-propane, monohydrate, éthanol ;
 - le monochlorure de 1,3-bis-1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
 - 30 - le dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;

- le dichlorure de 1,4-bis-1[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate ;
 - le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

- 10 - soit par réduction des composés nitrés di-benzéniques cationiques correspondants (para-nitranilines cationiques et/ou para-nitrophénols cationiques),
- soit par réduction des composés nitrosés cationiques correspondants (obtenus par exemple par nitrosation d'une aniline tertiaire ou d'un phénol
- 15 correspondants),
- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants (coupure réductrice).

Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui

20 confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à

25 la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

- 5 Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

- 10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres humaines telles que les cheveux.

- 15 L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

- 20 Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 25 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,
- 30

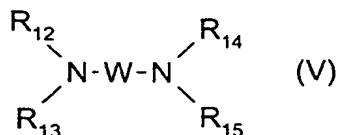
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les

5 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines différentes des composés de formule (I) conformes à l'invention, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre

10 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl) aniline, les

15 paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino

20 propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition

25 avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol,

30 le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le

4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

20 Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

25 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le

1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées

intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 5 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.
- 15 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 20 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une
- 25 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 30 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on

peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

- 5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants
10 habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture
15 des cheveux et tels que définis précédemment.

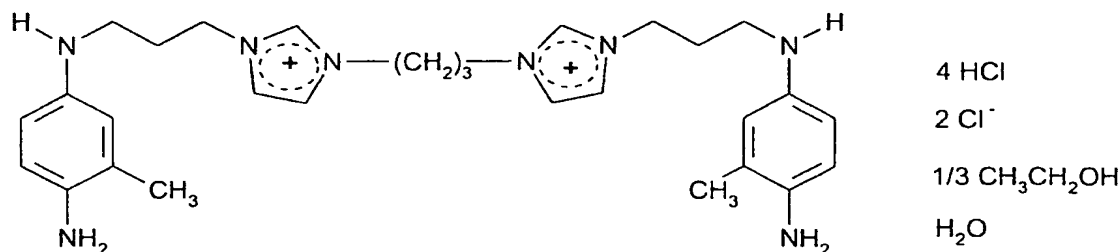
- La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture
20 des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que
25 définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- 30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du dichlorure 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, 1/3 d'éthanol, monohydrate



10 a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé à 90°C un mélange de 125,5 g (1 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 41,4 g (0,3 mole) de carbonate de potassium dans 140 ml d'eau.

15 On a ajouté goutte à goutte 77,6 g (0,5 mole) de 4-fluoro-2-méthyl-1-nitro-benzène en 45 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 2 heures. On a refroidi le mélange réactionnel dans un bain de glace, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et séché à 40°C sous vide sur anhydride phosphorique.

20 Après recristallisation de l'éthanol absolu au reflux on a obtenu 96 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 133°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₁₃H₁₆N₄O₂ était :

	%	C	H	N	O
Calculé		59,99	6,20	21,52	12,29
Trouvé		59,55	6,22	21,43	12,88

b) Quaternisation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé pendant 6 heures au reflux un mélange de 88,9 g (0,341 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine obtenue à l'étape précédente et de 19,3 g (0,1705 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 220 ml de pentanol normal.

Le milieu réactionnel était une solution que l'on a refroidi dans un bain de glace. Une gomme a précipité puis recristallisé en masse. On a essoré, lavé avec de l'éthanol absolu, recristallisé de l'éthanol à 95° au reflux et séché à 40°C sous vide. On a obtenu 56 g de cristaux jaunes du produit attendu qui ont fondu à 138-140°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{38}N_8O_4Cl_2 + H_2O$ était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		53,46	6,19	17,20	12,28	10,88
Trouvé		52,69	6,25	17,06	12,89	10,99

15

c) Préparation du dichlorure 1,3-bis-1{3{3'[(4"-amino-3"-méthyl-aniline)-N-propyl]}}-3H-imidazol-1-ium)-propane, tétrachlorhydrate

Dans un hydrogénateur, on a placé 43 g (0,068 mole) du produit obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 2 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau) et 170 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 5 bars et à une température qui a été portée progressivement à 75°C.

Après filtration du catalyseur sous azote on a coulé sur de l'acide chlorhydrique aqueux.

On a évaporé le filtrat à sec sous pression réduite et repris le composé partiellement cristallisé dans l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation complète.

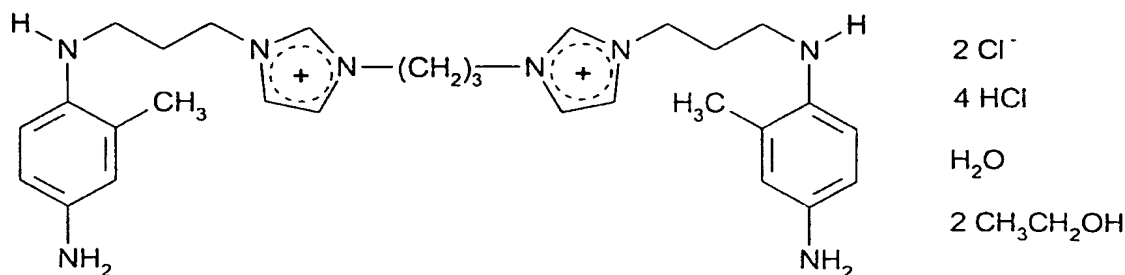
Après séchage à 40°C sous vide et sur potasse on a obtenu 38,4 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 146-160°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{46}N_8Cl_6 + H_2O + 1/3 CH_3CH_2OH$ était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		47,33	6,69	14,88	2,83	28,26
Trouvé		48,10	6,74	14,69	2,86	27,99

5

EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium)-propane, tétrachlorhydrate, monohydrate, diéthanol

10



a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

15

On a chauffé à 90°C un mélange de 250,4 g (2 moles) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 82,8 g (0,6 mole) de carbonate de potassium dans 280 ml d'eau. On a ajouté goutte à goutte 155,1 g (1 mole) de 1-fluoro-2-méthyl-4-nitro-benzène en 30 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 4 heures.

20

On a refroidi le mélange réactionnel dans un bain de glace, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'isopropanol et séché à 40°C sous vide.

Après recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux on a obtenu 144,8 g de cristaux orangés qui ont fondu à 163°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{16}N_4O_2$ était :

	%	C	H	N	O
Calculé		59,99	6,20	21,52	12,29
Trouvé		59,60	6,15	21,46	13,12

5

b) Quaternisation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé pendant 6 heures au reflux un mélange de 130,1 g (0,5 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine obtenue ci-dessus à l'étape précédente et de 28,25 g (0,25 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 320 ml de pentanol normal.

Le milieu réactionnel était une solution que l'on a refroidi dans un bain de glace et à laquelle on a ajouté de l'éthanol absolu : une gomme a précipité puis cristallisé.

15 On a essoré, lavé avec de l'éthanol absolu et séché à 40°C sous vide.

On a obtenu 129,6 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 148-150°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{38}N_8O_4Cl_2 + 2,5H_2O$ était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		51,33	6,39	16,51	15,32	10,45
Trouvé		51,69	6,45	16,62	15,38	10,33

20 c) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, monohydrate, diéthanol

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus à l'exemple 1, étape c).

A partir de 100 g (0,1578 mole) du produit obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 111,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec

25

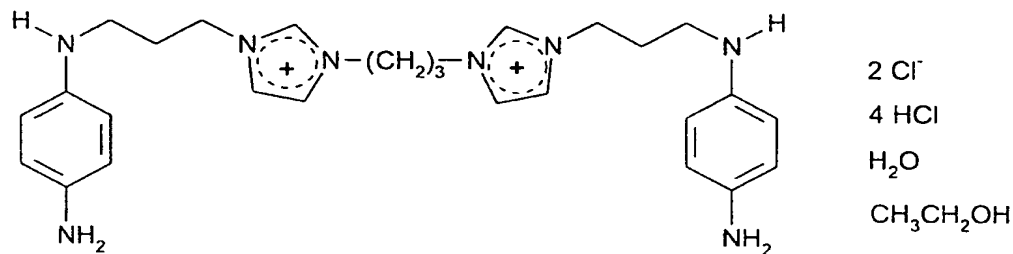
décomposition à 165-170°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{46}N_8Cl_6 + H_2O + 2CH_3CH_2OH$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	47,78	7,29	13,51	5,79	25,64
Trouvé	47,89	7,23	13,94	5,82	26,43

5

EXEMPLE DE PREPARATION 3 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, monohydrate, éthanol

10



a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

15 On a chauffé au bain-marie bouillant un mélange de 150,2 g (1,2 moles) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 139,4 ml (1 mole) de triéthylamine dans 200 ml de dioxane.

On a ajouté goutte à goutte 141,1 g (1 mole) de 1-fluoro-4-nitro-benzène en 30 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 1 heure.

20 On a versé dans 2 kg d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et recristallisé de l'éthanol à 96° au reflux.

On a obtenu 106,0 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 126°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12}H_{14}N_4O_2$ était :

	%	C	H	N	O
Calculé		58,53	5,73	22,75	12,99
Trouvé		58,33	5,83	22,81	13,41

b) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, 1/3 hydrate

5

On a chauffé pendant 6 heures au reflux un mélange de 39,4 g (0,16 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenue à l'étape précédente et de 9,03 g (0,08 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 160 ml de toluène. Une gomme en suspension a cristallisé.

10 On a refroidi, essoré le précipité cristallisé, réempâté deux fois dans le minimum d'éthanol absolu et séché à 45°C sous vide.

On a obtenu 23,3 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 186°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{34}N_8O_4Cl_2 + 1/3 H_2O$ était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		53,03	5,71	18,32	11,34	11,59
Trouvé		53,00	5,68	18,33	11,19	11,44

15

c) Réduction du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, 1/3 hydrate

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape c).

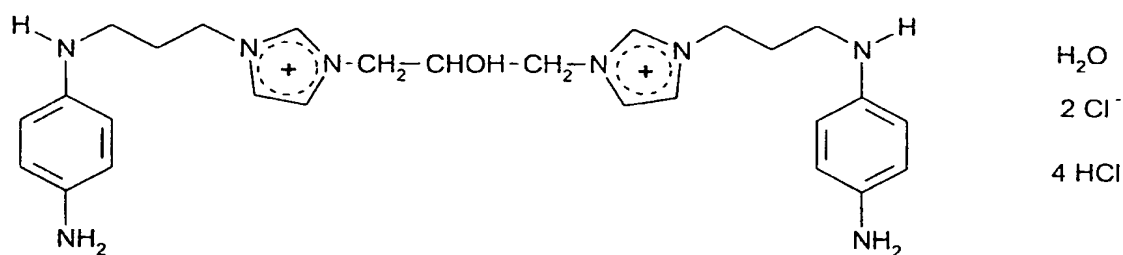
20 A partir de 46,7 g (0,0771 mole) de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, 1/3 hydrate, on a obtenu 28,9 g de cristaux blancs qui ont fondu vers 148°C puis vers 180°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{42}N_8Cl_6 + H_2O + CH_3CH_2OH$ était :

25

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	46,11	6,67	14,83	4,24	28,16
Trouvé	46,33	6,67	14,83	4,52	28,50

EXEMPLE DE PREPARATION 4 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol,

5 **tétrachlorhydrate, monohydrate**



10 a) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol

On a chauffé pendant 8 heures au reflux un mélange de 24,6 g (0,1 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenue ci-dessus à l'étape a) de l'exemple 3 et de 6,45 g (0,05 mole) de 1,3-dichloro-propan-2-ol dans 100 ml de toluène. Une gomme en suspension a cristallisé.

On a refroidi, essoré le précipité cristallisé, réempaté deux fois dans le minimum d'éthanol absolu et séché à 45°C sous vide.

On a obtenu 24,8 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 228-230°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₂₇H₃₄N₈O₅Cl₂ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	52,18	5,51	18,03	12,87	11,41
Trouvé	52,23	5,55	18,03	12,80	11,44

b) Réduction du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol

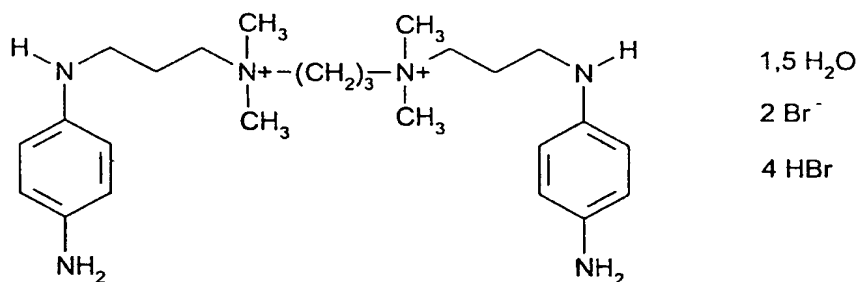
On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape c).

- 5 A partir de 14,8 g (0,0238 mole) de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 8,9 g de cristaux blanc crème qui ont fondu avec décomposition à 160-170°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{42}N_8OCl_6 + H_2O$ était :

10

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	44,71	6,11	15,45	4,41	29,32
Trouvé	44,90	6,18	15,43	4,71	29,61

EXEMPLE DE PREPARATION 5 : Synthèse du dibromure de N₁,N₃-bis-[3-N-(4'-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane,
 15 **tétrabromhydrate, 1,5 hydrate**



- a) Préparation du dibromure de N₁,N₃-bis-[3-N-(4'-nitro-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate
 20

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 3, étape b).

A partir de 44,6 g (0,2 mole) de N,N-diméthyl-N'-(4-nitro-phényl)-propane-1,3-diamine et de 20,2 g (0,1 mole) de 1,3-dibromo-propane, on a obtenu 47,8 g de cristaux jaunes qui ont fondu avec décomposition vers 230°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{25}H_{40}N_6O_4Br_2 + H_2O$ était :

5

%	C	H	N	O	Br
Calculé	45,06	6,35	12,61	12,00	23,98
Trouvé	45,15	6,35	12,36	11,61	24,02

b) Réduction du dibromure de N₁,N₃-bis-[3-N-(4'-nitro-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, 1,5 hydrate

10 On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), la salification ayant été effectuée avec de l'acide bromhydrique aqueux.

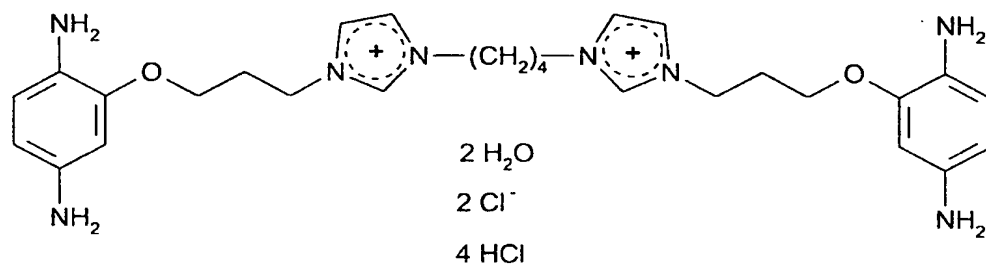
A partir de 27,2 g (0,0408 mole) de dibromure de N₁,N₃-bis-[3-N-(4'-nitro-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, tétrabromhydrate, monohydrate, on a obtenu 9,5 g de cristaux beiges qui ont

15 fondu avec décomposition à 200-210°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{25}H_{48}N_6Br_6 + 1,5 H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	31,97	5,47	8,95	2,56	51,05
Trouvé	31,94	5,07	8,34	2,55	51,88

20

EXEMPLE DE PREPARATION 6 : Synthèse du dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, tétrachlorhydrate, dihydrate



5

a) Préparation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide

Sous agitation, on a chauffé à 50°C un mélange de 98,1 g (0,5 mole) de N-(2-hydroxy-4-nitro-phényl)-acétamide et de 69,2 g (0,5 mole) de carbonate de potassium dans 500 ml de diméthylformamide, puis on a ajouté 113,0 g (1 mole) de 1,3-dichloro-propane et on a continué à chauffer à 50°C pendant 1 heure.

On a versé le mélange réactionnel dans 4 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempâté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 113,5 g de cristaux beiges qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle au reflux, ont fondu à 121°C et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$.

b) Quaternisation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide

On a chauffé au reflux pendant 11 heures 54,5 g (0,2 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et 19,0 g (0,1 mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane dans 160 ml de 2-méthyl-1-propanol.

25

On a refroidi à température ambiante, décanté le précipité huileux et repris dans de l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation.

Après essorage, recristallisation dans l'éthanol absolu au reflux et séchage à 40°C sur potasse on a obtenu 65,9 g de cristaux jaune pâle qui ont fondu à 132-

5 134°C (Kofler) et dont la RMN ¹H était conforme.

c) Préparation du dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, tétrachlorhydrate, dihydrate

10 On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), sans salifier le composé réduit.

A partir de 77,7 g (0,105 mole) du composé obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 59,0 g d'une huile brune.

15 Ce composé huileux a été mis en solution dans 110 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36% et chauffé pendant 45 minutes au bain-marie bouillant.

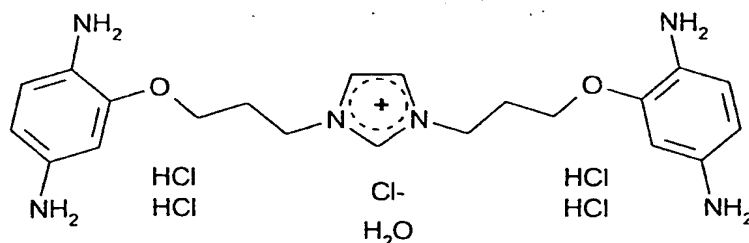
On a refroidi à température ambiante (solution), dilué avec 100 ml d'éthanol et refroidi de nouveau dans un bain de glace.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide sur potasse.

20 On a obtenu 34,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 230°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₂₈H₄₄N₈O₂Cl₆ + 2H₂O était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		43,48	6,26	14,49	8,27	27,50
Trouvé		43,71	6,18	14,48	8,06	27,80

EXEMPLE DE PREPARATION 7 : Synthèse du monochlorur de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, tétrachlorhydrate, monohydrate



5

a) Préparation du N-[2-(3-imidazol-1-yl-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide

On a chauffé au bain-marie bouillant pendant 4 heures 54,5 g (0,2 mole) de
 10 N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide, dont la préparation a été
 décrite à l'étape a) de l'exemple 6 ci-dessus, et 40,8 g (0,6 mole) de
 1H-imidazole dans 150 ml de diméthylformamide.

On a versé sur 900 g d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et
 recristallisé de l'isopropanol au reflux.

15 Après séchage à 45°C sous vide on a obtenu 30,2 g de cristaux jaune pâle qui
 ont fondu à 139°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle
 calculée pour $C_{14}H_{16}N_4O_4$.

**b) Préparation du chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-
 20 3H-imidazol-1-ium**

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 6, étape b).

A partir de 18,9 g (0,062 mole) de N-[2-(3-imidazol-1-yl-propoxy)-4-nitro-phényl]-
 acétamide obtenu à l'étape précédente et de 18,6 g (0,068 mole) de
 25 N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide dont la préparation a été
 décrite à l'étape a) de l'exemple 6 ci-dessus, on a obtenu, après recristallisation
 d'un mélange eau/éthanol au reflux, 28,2 g de cristaux jaune pâle de chlorure de

1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 190°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $C_{25}H_{29}N_6O_8Cl$.

5 c) Réduction du chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), sans salifier le composé réduit.

- 10 A partir de 28,0 g (0,0485 mole) de chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium synthétisé ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 23,5 g de cristaux blancs de chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $C_{25}H_{33}N_6O_4Cl$.

15

d) Désacétylation du chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

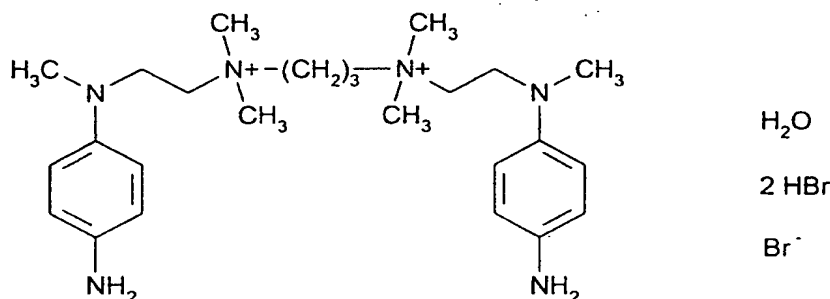
On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 6, étape c).

- 20 A partir de 23,5 g (0,0454 mole) de chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium synthétisé ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 15,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 210-215°C (Kofler), dont la RMN 1H était conforme et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{21}H_{33}N_6O_2Cl_5 + H_2O$ était :

25

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	42,26	5,91	14,08	8,04	29,70
Trouvé	41,89	6,03	13,98	9,32	30,11

EXEMPLE DE PREPARATION 8 : Synthèse du dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate, monohydrate



5

a) Préparation du dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-nitro-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate

- 10 On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape a), mais en prenant pour solvant le méthyl-2 propanol-1 à la place du toluène.
- A partir de 53,6 g (0,24 mole) de N,N,N'-Triméthyl-N'-(4-nitro-phényl)-éthane-1,2-diamine et de 24,2 g (0,12 mole) de 1,3-dibromo-propane on a obtenu 63,5 g de cristaux jaunes qui ont fondu vers 147°C (Kofler) et dont l'analyse
- 15 élémentaire calculée pour C₂₅H₄₀N₆O₄Br₂ + H₂O était :

	% C	H	N	O	Br
Calculé	45,06	6,35	12,61	12,00	23,98
Trouvé	45,04	6,38	12,60	12,68	23,98

b) Réduction du dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-nitro-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate

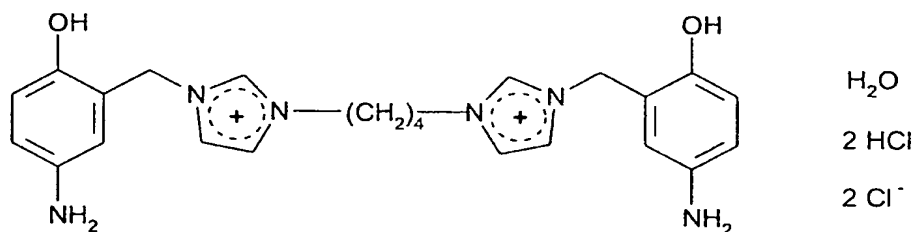
20

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), la salification étant effectuée avec de l'acide bromhydrique aqueux.

A partir de 48,5 g (0,075 mole) de dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-nitro-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate on a obtenu, après recristallisation d'un mélange eau/éthanol au reflux, 27,8 g de cristaux crème qui ont fondu à une température supérieure à 260°C (Kofler)
 5 et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₂₅H₄₆N₆Br₄ + H₂O était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	39,08	6,30	10,94	2,08	41,60
Trouvé	39,23	6,28	10,85	1,49	42,38

EXEMPLE DE PREPARATION 9 : Synthèse du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, dichlorhydrate, monohydrate
 10



15 a) Préparation du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-nitro-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate

On a chauffé pendant 8 heures au bain-marie bouillant 37,5 g (0,2 mole) de 2-chlorométhyl-4-nitro-phénol et 19,0 g (0,1 mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane dans 200 ml de toluène.
 20

La gomme en suspension a été décantée et reprise dans l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation complète.

Après essorage et recristallisation d'un mélange éthanol/eau au reflux on a obtenu 31,3 g de cristaux jaunes qui ont fondu à une température supérieure à

260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{24}H_{26}N_6O_6Cl_2 + H_2O$ était :

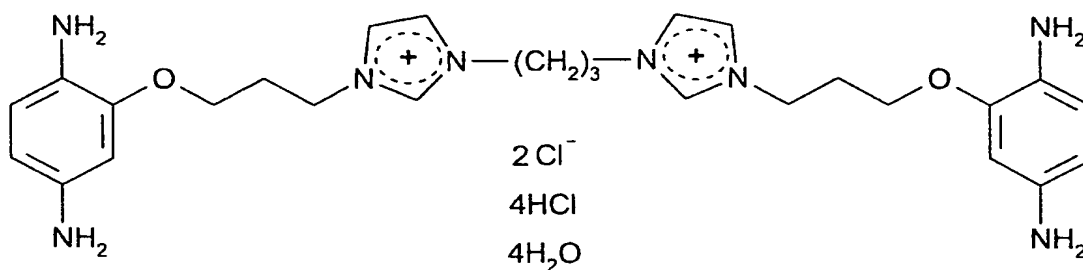
%	C	H	N	O	Cl
Calculé	49,41	4,84	14,40	19,20	12,15
Trouvé	49,55	4,80	14,18	19,76	12,10

5 b) Réduction du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-nitro-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c).

A partir de 31,0 g (0,055 mole) de dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-nitro-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate synthétisés ci-dessus à
 10 l'étape précédente on a obtenu 24,8 g de cristaux blancs qui ont fondu à une température supérieure à 260°C (Kofler), dont la structure était conforme en RMN 1H

15 EXEMPLE DE PREPARATION 10 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, dihydrate



a) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H₂O

On a chauffé pendant 10 heures au reflux un mélange de 27,4 g (0,09 mole) de
 5 N-[2-(3-imidazol-1-yl-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide dont la préparation a été décrite ci-dessus à l'exemple 7, étape a) et de 5,1g (0,045 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 60 ml de pentanol-1.

On a refroidi à température ambiante, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'éthanol absolu et recristallisé de l'éthanol à 96° au reflux.

10 On a obtenu 23,7 g de cristaux jaune pâle de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H₂O qui ont fondu à 187-188°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₃₁H₃₈N₈O₈Cl₂ + 1,5 H₂O est :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	49,74	5,52	14,97	20,30	9,47
Trouvé	49,76	5,61	14,93	20,30	9,71

15

b) Réduction et désacétylation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H₂O

Dans un hydrogénéateur, on a placé 25,3 g (0,0338 mole) de dichlorure de
 20 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H₂O obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 16 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 300 ml d'éthanol et 300 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 8 bars et à une température qui a été portée progressivement à 80°C.

25 On a obtenu 22,2 g d'une laque de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane qui a été chauffée pendant ½ heure au bain-marie bouillant dans 42 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36%.

On a refroidi dans un bain de glace et dilué avec 100 ml d'éthanol absolu.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide à 50°C sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 19,0 g de cristaux blancs de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, dihydrate qui ont fondu avec décomposition à 218-220°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{42}N_8O_2Cl_6 + 2 H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	42,70	6,11	14,75	8,43	28,01
Trouvé	43,19	6,12	14,76	8,42	28,56

10

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLES 1 à 11 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

15

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, tétrachlorhydrate, dihydrate (composé de formule (I))	1,159	1,159	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, tétrachlorhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	-	-	0,894	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromure de N ₁ ,N ₄ -bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	-	-	-	1,152	1,152	-	-	-	-	-	-
Dichlorure 1,3-bis-1{3{3'[(4"-amino-3"-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, 1/3 d'éthanol, monohydrate (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	1,083	1,083	-	-	-	-

[illegible]

(*) Support de teinture commun :

- Ethanol à 96° 20 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique vendu
- 5 sous la dénomination MASQUOL DTPA par la société PROTEX 1,08 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A. 0,58 g M.A.
- Ammoniaque à 20 % 10 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanents, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis

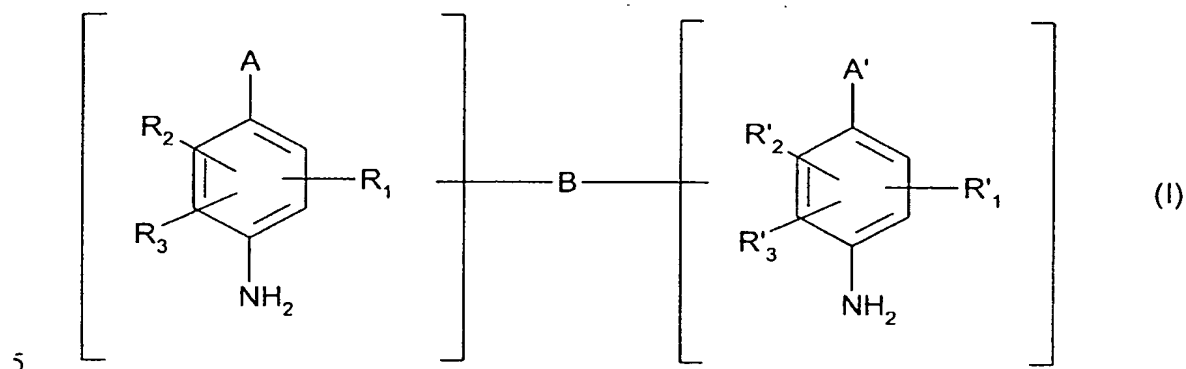
15 séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de TEINTURE	Nuance sur cheveux naturels	Nuance sur cheveux permanents
1	10 ± 0,2	Blond foncé naturel cendré doré	Blond clair cendré
2	10 ± 0,2	Bleu	Châtain violine
3	10 ± 0,2	Châtain cendré légèrement mat	Châtain clair naturel cendré doré
4	10 ± 0,2	Bleu	Châtain clair violine irisé
5	10 ± 0,2	Châtain clair mat	Châtain cendré violacé
6	10 ± 0,2	Gris mat	Gris foncé
7	10 ± 0,2	Bleu vert rabattu	Bleu vert
8	10 ± 0,2	Irisé acajou	Acajou
9	10 ± 0,2	Violine irisé	Violine irisé
10	10 ± 0,2	Blond foncé doré cendré	Châtain clair cendré
11	10 ± 0,2	Bleu	Bleu

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10
- B est un bras de liaison qui représente un groupement Z ou une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou
- 15
- alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- 20
- R₁, R₂, R₃, R'₁, R'₂ et R'₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₃)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un
- 25
- radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical

carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ;
 un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical
 N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ;
 un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-
 5 C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical
 N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un
 radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un
 radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-
 C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en
 10 C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle
 en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle
 en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe
 amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy,
 trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-
 15 C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-
 C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle,
 aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle,
 N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un
 20 groupement Z ;

• R₆ désigne un bras de liaison B, un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical
 monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un
 groupement Z ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un
 25 radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-
 C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ;
 un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 30 N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-
 C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-

C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyl, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyl, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyl, ou par un groupement Z ;

10

- A représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A' représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;

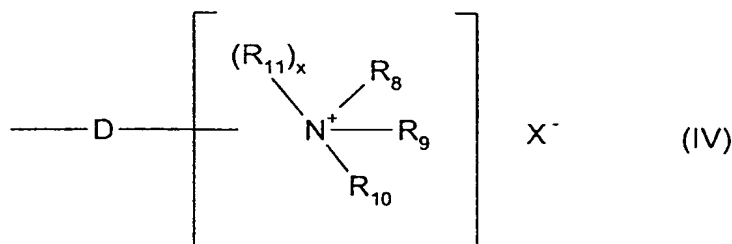
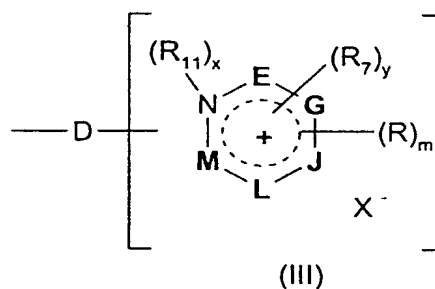
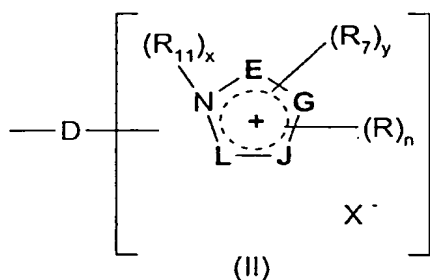
15

- R₄, R₅, R'₄ et R'₅, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyl, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyl, formyle,

30

trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;

- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; un groupement NHR" ou NR"R'" dans lesquels R" et R'", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;
- R₇ représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle, un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;
- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; deux des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peuvent également former

ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

l'un des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

• R₁₁ représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;

• x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - 5 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;
- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - 15 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10} ,
 - 20 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- 25 • X^- représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu :

- que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ;
- 30 - que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un groupement Z dans lequel le bras de

liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$;

- 5 - que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un bras de liaison B ayant pour signification une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$.

10 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

15 3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

20 4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} forment un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique.

25 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X⁻ est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate.

6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- 30 - le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, diéthanol ;

- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, monohydrate ;
- 5 - le dibromure de N₁,N₃-bis-[3-N(4'-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1{3{3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl}-3H-imidazol-1-ium}-butane, dihydrate ;
- le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- 10 - le dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate ;
- 15 - le dibromure de 1,3-bis-1{2-(4-amino-aniline)-propyl}-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4-(4-amino-aniline)-pentyl}-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
- le monochlorure de [4-(4-amino-phénylamino)-pentyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diéthyl-ammonium ;
- 20 - le monochlorure de [2-(4-amino-phénylamino)-propyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diméthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl}-3H-imidazol-1-ium}-propane, dihydrate ;
- 25 - le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4{4'(4-[3-(4''-amino-phénylamino)-propyl]}-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium)-propane,
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4{4'(4-[3-(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-propyl]}-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium)-propane ;
- 30 - le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-3-[3-(2,5-diamino-

phénoxy)-propyl]-1-méthyl-3-imidazol-1-ium ;

- le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3-imidazol-1-ium ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

5

7. Composés selon la revendication 6, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;

10 - le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;

- le dibromure de N₁,N₄-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;

- le dichlorure de 1,4-bis-1[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate ;

15 - le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

20 8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications précédentes, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres humaines telles que les cheveux.

25 9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de base d'oxydation.

30

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée
10 par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée
20 par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines différentes des composés de formule (I), les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les
25 bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisée
30 par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15

20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition

30

tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09B 69/02, 67/32, 67/00, A61K 7/13, A45D 19/00, C07D 233/54, 521/00		A3	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/03834 (43) Date de publication internationale: 28 janvier 1999 (28.01.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01536 (22) Date de dépôt international: 13 juillet 1998 (13.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/09029 16 juillet 1997 (16.07.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 27 mai 1999 (27.05.99)	
(54) Title: CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND METHODS (54) Titre: BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCÉDES (57) Abstract The invention concerns novel di-benzene oxidation bases comprising at least a cationic group Z, Z being selected among quaternized aliphatic chains, aliphatic chains containing at least one quaternized saturated cycle, and aliphatic chains containing at least one quaternized unsaturated cycle, their use for oxidation dyeing of keratin fibres, dyeing compositions containing them and dyeing methods using them. (57) Abrégé L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/01536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09B69/02 C09B67/32 C09B67/00 A61K7/13 A45D19/00 C07D233/54 C07D521/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09B A61K A45D C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 213 968 A (ALLIED CHEM) 9 August 1974 see page 2; claims ---	1-22
Y	FR 2 217 390 A (ALLIED CHEM) 6 September 1974 see page 2; claims ---	1-22
Y	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 September 1995 see claims ---	1-22
Y	GB 1 211 801 A (L'OREAL) 11 November 1970 see claims ---	1-22
Y	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 June 1993 see claims & US 5 139 532 A cited in the application --- -/--	1-22
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">15 February 1999</div>		Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Frelon, D</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01536

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 975 092 A (CHAN ALEXANDER C ET AL) 4 December 1990 see claims ---	1-22
Y	WO 95 15144 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 8 June 1995 see claim 1 ---	1-22
Y	WO 95 12585 A (LEWIS DAVID MALCOLM ;BROADBENT PETER (GB); UNIV LEEDS (GB)) 11 May 1995 see claim 1 ---	1-22
A	EP 0 673 641 A (L'ORÉAL) 27 September 1995 see abstract ---	1-22
A	US 5 135 543 A (CHAN ALEXANDER ET AL) 4 August 1992 see abstract ---	1-22
A	EP 0 360 644 A (L'ORÉAL) 28 March 1990 see abstract ---	1-22
A	EP 0 634 164 A (L'ORÉAL) 18 January 1995 see claim 1 ---	1-22
A	EP 0 728 463 A (OREAL) 28 August 1996 see page 3 ---	1-22
A,P	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 October 1997 see page 6 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 98/01536

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

see supplementary sheet CONTINUATION OF INFORMATION PCT/ISA/210
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see supplementary sheet CONTINUATION OF INFORMATION PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplementary sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found several (groups of) inventions in the international application, namely:

1. Claims: 1 (partially)-22 (partially)

Owing to the lack of clarity of the main claim, the search was limited to the fields illustrated by the examples: i.e. molecules bearing each at their ends a group derived from anilin mutually bound by a "binding arm" including at least one heterocyclic group with a quaternary nitrogen.

It appeared that this common concept is known from prior art for mono-, bis-, polycationic molecules which are also used in dyeing processes. From this viewpoint, there does not seem to be any technical feature which would distinguish the whole subject matter claimed with regard to the prior art (Novelty) and could be considered to be the technical element common to the invention (PCT Rule 13.2)

Consequently, there is lack of unity and at least 4 different inventions can be regrouped:

Invention A: bi-cationic compounds containing 2 mono-cationic heteropentacyclic groups. The search report has been mostly concerned with this aspect of the application (the first cited and most largely illustrated).

2. Claims: 1 (partially)-22 (partially)

Invention B: Bi-cationic compounds containing 2 non-cyclic quaternary ammonium's

3. Claims: 1 (partially)-22 (partially)

Invention C: Compounds containing a mono-cationic heteropentacyclic group

4. Claims: 1 (partially)-22 (partially)

Invention D: Mono-cationic compounds containing a non-cyclic quaternary ammonium

The main claim lacks clarity: in particular, in the definitions of symbols B and Z where groups of different valences are mixed, thereby not enabling an unambiguous definition of the claimed subject matter

-If B is a "binding arm", i.e. a group with a bivalent structure, it cannot include monovalent groups such as alkyl (the same observation is applicable to D for the definition of Z) or the groups Z.

-If the cationic groups Z can represent "binding arms" B, they should not be defined as monovalent groups such as groups (II), (III) or (IV).

-If the substituents R, R₁-R₁₁ R'₁-R'₅ are terminal groups, i.e. monovalent, they cannot represent a "binding arm" B.

Therefore the search had to be limited to what is clearly described in the application, in particular, the fields illustrated by the examples

The main claim lacks clarity: in particular, in the definitions of symbols B and Z where groups of different valences are mixed, thereby not enabling an unambiguous definition of the claimed subject matter.

-If B is a "binding arm", i.e. a bivalent structure, it should not include monovalent groups such as alkyl (the same observation applies to D) or the groups Z.

-If the cationic groups Z can represent "binding arms" B, they should not be defined as monovalent groups such as groups (II), (III) or (IV).

-If the substituents R, R¹-R¹¹, R'¹-R'⁵ are terminal groups, i.e. monovalent, they cannot represent a "binding arm" B.

Therefore the search had to be limited to what is clearly described in the application by being limited to the field illustrated by the examples.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2213968 A	09-08-1974	BE 803140 A DE 2338151 A FR 2217390 A JP 49085133 A	03-12-1973 21-02-1974 06-09-1974 15-08-1974
FR 2217390 A	06-09-1974	BE 803140 A DE 2338151 A FR 2213968 A JP 49085133 A	03-12-1973 21-02-1974 09-08-1974 15-08-1974
EP 0673641 A	27-09-1995	FR 2717383 A CA 2145024 A DE 69500058 D DE 69500058 T ES 2095780 T JP 2582233 B JP 7316029 A US 5735908 A	22-09-1995 22-09-1995 14-11-1996 13-02-1997 16-02-1997 19-02-1997 05-12-1995 07-04-1998
GB 1211801 A	11-11-1970	LU 53050 A DE 1794404 A DE 1719377 A FR 1560664 A GB 1211802 A US 3578386 A	27-08-1968 27-11-1975 21-10-1971 21-03-1969 11-11-1970 11-05-1971
EP 0544400 A	02-06-1993	US 5139532 A CA 2080412 A DE 69209011 D DE 69209011 T ES 2085574 T US 5198584 A	18-08-1992 28-05-1993 18-04-1996 07-11-1996 01-06-1996 30-03-1993
US 4975092 A	04-12-1990	CA 1338674 A	22-10-1996
WO 9515144 A	08-06-1995	AU 671394 B AU 8144794 A BR 9405984 A CA 2153332 A CN 1117265 A EP 0681464 A JP 8507545 T ZA 9409469 A	22-08-1996 19-06-1995 06-02-1996 08-06-1995 21-02-1996 15-11-1995 13-08-1996 30-05-1995
WO 9512585 A	11-05-1995	AU 8064394 A ZA 9408662 A	23-05-1995 07-07-1995
EP 673641 A	27-09-1995	FR 2717383 A CA 2145024 A DE 69500058 D DE 69500058 T ES 2095780 T JP 2582233 B JP 7316029 A US 5735908 A	22-09-1995 22-09-1995 14-11-1996 13-02-1997 16-02-1997 19-02-1997 05-12-1995 07-04-1998
US 5135543 A	04-08-1992	US 5256823 A	26-10-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. ational Application No

PCT/FR 98/01536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 360644 A	28-03-1990	FR 2635976 A	09-03-1990
		ES 2054061 T	01-08-1994
		GR 3007276 T	30-07-1993
		JP 2174712 A	06-07-1990
		JP 2837883 B	16-12-1998
		US 5137538 A	11-08-1992
		US 5344464 A	06-09-1994
EP 634164 A	18-01-1995	FR 2707489 A	20-01-1995
		AT 173150 T	15-11-1998
		CA 2127930 A	14-01-1995
		DE 69414479 D	17-12-1998
		ES 2123734 T	16-01-1999
		JP 7165543 A	27-06-1995
		US 5514188 A	07-05-1996
EP 0728463 A	28-08-1996	FR 2730922 A	30-08-1996
		AU 675195 B	23-01-1997
		AU 4228296 A	26-09-1996
		BR 9600629 A	30-12-1997
		CA 2170314 A	28-08-1996
		CN 1137375 A	11-12-1996
		HU 9600450 A	28-04-1997
		JP 2710604 B	10-02-1998
		JP 8245349 A	24-09-1996
		PL 312935 A	02-09-1996
WO 9739727 A	30-10-1997	AU 2641797 A	12-11-1997
		EP 0895472 A	10-02-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01536

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C09B69/02 C09B67/32 C09B67/00 A61K7/13 A45D19/00
C07D233/54 C07D521/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09B A61K A45D C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 213 968 A (ALLIED CHEM) 9 août 1974 voir page 2; revendications ---	1-22
Y	FR 2 217 390 A (ALLIED CHEM) 6 septembre 1974 voir page 2; revendications ---	1-22
Y	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 voir revendications ---	1-22
Y	GB 1 211 801 A (L'OREAL) 11 novembre 1970 voir revendications ---	1-22
Y	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 juin 1993 voir revendications & US 5 139 532 A cité dans la demande ---	1-22
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25. 02. 1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Frelon, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR 98/01536

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 975 092 A (CHAN ALEXANDER C ET AL) 4 décembre 1990 voir revendications ---	1-22
Y	WO 95 15144 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 8 juin 1995 voir revendication 1 ---	1-22
Y	WO 95 12585 A (LEWIS DAVID MALCOLM ;BROADBENT PETER (GB); UNIV LEEDS (GB)) 11 mai 1995 voir revendication 1 ---	1-22
A	EP 0 673 641 A (L'ORÉAL) 27 septembre 1995 voir abrégé ---	1-22
A	US 5 135 543 A (CHAN ALEXANDER ET AL) 4 août 1992 voir abrégé ---	1-22
A	EP 0 360 644 A (L'ORÉAL) 28 mars 1990 voir abrégé ---	1-22
A	EP 0 634 164 A (L'ORÉAL) 18 janvier 1995 voir revendication 1 ---	1-22
A	EP 0 728 463 A (OREAL) 28 août 1996 voir page 3 ---	1-22
A,P	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 octobre 1997 voir page 6 -----	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 98/01536

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☒ Les revendications n^{os} -
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
2. ☒ Les revendications n^{os} -
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n^{os}
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☒ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1(part)-22(part)

Du fait de manque de clarté de la revendication principale, la recherche a été limitée aux domaines représentés par les exemples: c'est-à-dire des molécules portant à chacune de leurs deux extrémités un groupe dérivé de l'aniline reliés entre eux par un "bras de liaison" incluant au moins un groupement hétérocyclique avec un azote quaternaire.

Il est apparu que ce concept commun est connu de l'art antérieur pour des molécules mono-, bis- ou polycationiques qui ont également leur utilisation dans des procédés de teinture. Sous cet aspect il n'apparaît pas de caractéristique technique qui distinguerait l'ensemble de l'objet revendiqué au vu de l'état de la technique (Nouveauté) et pourrait être considéré comme l'élément technique particulier commun à l'invention (Règle 13.2 PCT)

En conséquence il y a un manque d'unité et au moins 4 différentes inventions peuvent être regroupées:

Invention A: Composés bi-cationiques contenant 2 groupes hétéropentacycliques mono-cationiques. C'est sur cet aspect de la demande (le premier cité et le plus largement illustré) que la recherche a porté.

2. revendications: 1(part)-22(part)

Invention B : Composés bi-cationiques contenant 2 ammoniums quaternaires non cycliques

3. revendications: 1(part)-22(part)

Invention C : Composés contenant un groupe hétéropentacyclique mono-cationique

4. revendications: 1(part)-22(part)

Invention D : Composés mono-cationiques contenant un ammonium quaternaire non cyclique

SUIITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR PCT/ISA/ 210

La revendication principale n'est pas claire: en particulier, dans les définitions des symboles B et Z où sont mêlés des groupes de valences différentes, ce qui ne permet pas de définir sans ambiguïté l'objet revendiqué dans la présente demande.

- Si B est un "bras de liaison", c'est-à-dire un groupe de structure bivalente, il ne peut pas englober des groupes monovalents comme alkyle (la même remarque vaut pour D dans la définition de Z) ou les groupements Z.

- Si les groupements cationiques Z peuvent représenter des "bras de liaison" B, ils ne devraient pas être définis comme des groupes monovalents tels que les groupements (II), (III) ou (IV).

- Si les substituants R, R1-R11, R'1-R'5 sont des groupes terminaux, c'est-à-dire monovalents, ils ne peuvent pas représenter un "bras de liaison" B.

La recherche a donc dû être limitée à ce que la demande exposait clairement, en particulier aux domaines illustrés par les exemples.

La revendication principale n'est pas claire: en particulier, dans les définitions des symboles B et Z où sont mêlés des groupes de valences différentes, ce qui ne permet pas de définir l'objet revendiqué dans la présente demande.

- Si B est un "bras de liaison", c'est-à-dire une structure bivalente, il ne devrait pas englober des groupes monovalents comme alkyle (même remarque pour D) ou les groupements Z.

- Si les groupements cationiques Z peuvent représenter des bras de liaison B, il ne devraient pas être définis comme des groupes monovalents tels que les groupements (II), (III) ou (IV).

- Si les substituants R, R1-R11, R'1-R'5 sont des groupes terminaux, c'est-à-dire monovalents, ils ne peuvent pas représenter un bras de liaison B.

La recherche a donc dû être limitée à ce que la demande exposait clairement en se limitant au domaine illustré par les exemples.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR 98/01536

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2213968	A	09-08-1974	BE 803140 A	03-12-1973
			DE 2338151 A	21-02-1974
			FR 2217390 A	06-09-1974
			JP 49085133 A	15-08-1974
FR 2217390	A	06-09-1974	BE 803140 A	03-12-1973
			DE 2338151 A	21-02-1974
			FR 2213968 A	09-08-1974
			JP 49085133 A	15-08-1974
EP 0673641	A	27-09-1995	FR 2717383 A	22-09-1995
			CA 2145024 A	22-09-1995
			DE 69500058 D	14-11-1996
			DE 69500058 T	13-02-1997
			ES 2095780 T	16-02-1997
			JP 2582233 B	19-02-1997
			JP 7316029 A	05-12-1995
			US 5735908 A	07-04-1998
GB 1211801	A	11-11-1970	LU 53050 A	27-08-1968
			DE 1794404 A	27-11-1975
			DE 1719377 A	21-10-1971
			FR 1560664 A	21-03-1969
			GB 1211802 A	11-11-1970
			US 3578386 A	11-05-1971
EP 0544400	A	02-06-1993	US 5139532 A	18-08-1992
			CA 2080412 A	28-05-1993
			DE 69209011 D	18-04-1996
			DE 69209011 T	07-11-1996
			ES 2085574 T	01-06-1996
			US 5198584 A	30-03-1993
US 4975092	A	04-12-1990	CA 1338674 A	22-10-1996
WO 9515144	A	08-06-1995	AU 671394 B	22-08-1996
			AU 8144794 A	19-06-1995
			BR 9405984 A	06-02-1996
			CA 2153332 A	08-06-1995
			CN 1117265 A	21-02-1996
			EP 0681464 A	15-11-1995
			JP 8507545 T	13-08-1996
			ZA 9409469 A	30-05-1995
WO 9512585	A	11-05-1995	AU 8064394 A	23-05-1995
			ZA 9408662 A	07-07-1995
EP 673641	A	27-09-1995	FR 2717383 A	22-09-1995
			CA 2145024 A	22-09-1995
			DE 69500058 D	14-11-1996
			DE 69500058 T	13-02-1997
			ES 2095780 T	16-02-1997
			JP 2582233 B	19-02-1997
			JP 7316029 A	05-12-1995
			US 5735908 A	07-04-1998
US 5135543	A	04-08-1992	US 5256823 A	26-10-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document Internationale No

PCT/FR 98/01536

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 360644 A	28-03-1990	FR 2635976 A	09-03-1990
		ES 2054061 T	01-08-1994
		GR 3007276 T	30-07-1993
		JP 2174712 A	06-07-1990
		JP 2837883 B	16-12-1998
		US 5137538 A	11-08-1992
		US 5344464 A	06-09-1994
EP 634164 A	18-01-1995	FR 2707489 A	20-01-1995
		AT 173150 T	15-11-1998
		CA 2127930 A	14-01-1995
		DE 69414479 D	17-12-1998
		ES 2123734 T	16-01-1999
		JP 7165543 A	27-06-1995
		US 5514188 A	07-05-1996
EP 0728463 A	28-08-1996	FR 2730922 A	30-08-1996
		AU 675195 B	23-01-1997
		AU 4228296 A	26-09-1996
		BR 9600629 A	30-12-1997
		CA 2170314 A	28-08-1996
		CN 1137375 A	11-12-1996
		HU 9600450 A	28-04-1997
		JP 2710604 B	10-02-1998
		JP 8245349 A	24-09-1996
		PL 312935 A	02-09-1996
WO 9739727 A	30-10-1997	AU 2641797 A	12-11-1997
		EP 0895472 A	10-02-1999